Über die elektrochemische Oxydation der drei Kresol-methyläther

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Heinrich Ris

aus Glarus

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1924

Über die elektrochemische Oxydation der drei Kresol-methyläther

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Heinrich Ris

aus Glarus

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1924

Herrn *Heinrich Ris* wurde von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. F. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 23. Febr. 1924.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine Inhaltsangabe des Manuskripts.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VII Fasciculus Quartus. Jahrgang 1924.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0076

Über die elektrochemische Oxydation der drei Kresol-methyläther

1. p-Kresol-methyläther.

Im Anschluss an die Arbeiten von *Fr. Fichter* und *W. Dietrich*[1]) über die Oxydation der Phenoläther haben wir auch die Kresoläther elektrochemisch oxydiert, um das Verhalten der Methylseitenkette gegen den anodischen Sauerstoff unter dem Einfluss der an verschiedenen Stellen eingefügten Methoxylgruppe zu untersuchen; selbstverständlich trat gleichzeitig auch Kernoxydation ein. Der Äther des p-Kresols gab die interessantesten Ergebnisse, wir stellen ihn darum an die Spitze[2]).

24,4 gr p-Kresol-methyläther[3]) (Formel I, s. u.) wurden, in 350 cm³ 2-n. Schwefelsäure[4]) durch eine Bleirührerkathode fein emulgiert, in einem vorher mit Bleidioxyd überzogenen Bleitopf als Anode mit einer Stromdichte von 0,003 Amp./cm² und mit einer zwei Sauerstoffatomen entsprechenden Strommenge oxydiert. Aus der braun gewordenen Emulsion liessen sich folgende Stoffe herausholen und sicher nachweisen:

a) Methylalkohol, entstanden durch Wirkung der sich an der Anode konzentrierenden Säure, isoliert aus der mit Äther extrahierten Lösung durch Destillation;

b) Anisaldehyd (Formel II), dem Ätherextrakt entzogen durch Natriumbisulfitlösung, woraus freier Aldehyd vom Sdp. 245—247° gewonnen und durch Phenylhydrazon und Oxim identifiziert wurde.

0,1560 gr Subst. gaben 0,4026 gr CO_2 und 0,0847 gr H_2O

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70,56 H 5,92%

Gef. „ 70,40 „ 5,07%

c) Anissäure (Formel III) ging beim Fraktionieren des Ätherextrakts unter 12 mm Druck zwischen 190 und 210° über; sie wurde von beigemengten Dikresolderivaten durch Umwandlung in das Bariumsalz (beim Kochen mit Bariumkarbonat und Wasser) befreit und schmolz dann, aus Wasser umkrystallisiert, bei 183°.

0,1211 gr Subst. gaben 0,2807 gr CO_2 und 0,0574 gr H_2O

$C_8H_8O_3$ Ber. C 63,14 H 5,30%

Gef. „ 63,32 „ 5,30%

---

[1]) Helv. **7**, 131 (1924).

[2]) Alle Einzelheiten der Arbeitsweise sind der handschriftlichen Diss. des Hrn. *H. Ris* zu entnehmen, die in der Anstalt für Anorganische Chemie eingesehen werden kann.

[3]) Von Dr. *F. Raschig* bezogen, Sdp. 175°.

[4]) In späteren Versuchen wurde die Konzentration herabgesetzt auf 0,5-n.

Als Begleiter der Anissäure fand sich in der Mutterlauge beim Krystallisieren aus Wasser ein Stoff von starkem Reduktionsvermögen, der sich mit Ferrichlorid dunkelgrün färbt (Alkalizusatz lässt nach Amethystrot umschlagen) und somit vielleicht Homobrenzcatechin ist.

d) p-Dikresol-monomethyläther (Formel V), aus den höhern zähflüssigen Fraktionen der Vakuumdestillation des Ätherextrakts (über 200°), wird von noch beigemengter Anissäure durch wiederholtes Auskochen mit wässriger Bariumcarbonatsuspension befreit und kann vom fast gleich siedenden p-Dikresol-dimethyläther (e) durch Natronlauge getrennt werden, in welcher der Monomethyläther löslich ist. Der p-Dikresol-monomethyläther ist eine schwach gelb gefärbte, sehr viskose Flüssigkeit und krystallisiert auch nicht beim langen Stehen im Kältegemisch; er löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Toluol. Er siedet unter 12 mm Druck bei 205°, wobei aber jedesmal infolge von Zersetzung ein kleiner Rückstand bleibt.

0,1776 gr Subst. gaben (Pt-schiffchen) 0,5126 gr CO_2 und 0,1129 gr H_2O
0,3127 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,3273 gr AgJ

$C_{15}H_{16}O_2$	Ber. C 78,91	H 7,06	CH_3O 13,59%
	Gef. „ 78,75	„ 7,11	„ 13,79%

e) p-Dikresol-dimethyläther (Formel IV) begleitet den p-Dikresol-monomethyläther und wird bei der Trennung mit Natronlauge nie ganz frei vom Monoäther erhalten; das sehr zähflüssige, alkaliunlösliche Öl siedete unter 12 mm Druck zwischen 180 und 190°, erstarrte aber stets nur teilweise und gab bei der Analyse zu niedrige Werte für CH_3O. Deshalb wurde zunächst der reine p-Dikresol-dimethyläther aus p-Dikresol[1]) dargestellt; er siedet bei 188° unter 12 mm Druck[2]) und erstarrt (freiwillig sehr langsam, beim Impfen rascher) zu weissen fasrigen Krystallbüscheln. Er lässt sich aus heissem Alkohol durch geeigneten Wasserzusatz krystallisieren und schmilzt dann bei 71°.

0,1497 gr Subst. gaben (Pt-schiffchen) 0,4295 gr CO_2 und 0,1018 gr H_2O
0,2388 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,4639 gr AgJ

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber. C 79,30	H 7,49	CH_3O 25,60%
	Gef. „ 79,21	„ 7,70	„ 25,64%

Nachdem wir uns so mit den Eigenschaften des p-Dikresol-dimethyläthers vertraut gemacht hatten, verwandelten wir das aus dem Elektrolysenprodukt erhaltene, mit Monomethyläther verunreinigte Präparat (nach fortgesetztem Fraktionieren und Behandeln mit Natronlauge nur 21,23% $CH_3 \cdot O$ ergebend!) durch Kochen mit Methyljodid in alkalischer Lösung ebenfalls in den reinen p-Dikresol-dimethyläther, der nun sofort feine Nadeln vom Smp. 71° bildete, die beim

---

[1]) Elektrochemisch aus p-Kresol dargestellt nach *Fr. Fichter* und *F. Ackermann*, Helv. **2**, 597 (1919).

[2]) Also tiefer als der p-Dikresol-monomethyläther; ein ähnliches Verhältnis der Siedepunkte beobachtet man auch bei Hydrochinon-dimethyläther (Sdp. 212,6°) und Hydrochinon-monomethyläther (Sdp. 243°).

Mischen mit dem synthetischen Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

f) Ein braune, amorphe, in Wasser und Äther unlösliche Substanz, die sich beim Ausschütteln mit Äther an der Trennungsfläche beider Lösungen ausschied und die bislang nicht zur Krystallisation zu bringen war. Sie löst sich leicht in Alkali und lässt sich durch Säuren wieder fällen; sie ist ferner leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, aber unlöslich in Wasser, Benzol und Toluol.

0,1526 gr Subst. gaben 0,3898 gr CO_2 und 0,0744 gr H_2O
0,2496 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,2105 gr AgJ
0,1060 gr Subst. gaben in 13,887 gr $CHCl_3$ eine Siedepunktserhöhung von 0,120°

$C_{15}H_{14}O_4$	Ber. C 69,75	H 5,44	CH_3O 12,01%	Mol.-Gew. 258,9
	Gef. „ 69,69	„ 5,45	„ 11,16%	Mol.-Gew. 232,5

Angesichts der amorphen Beschaffenheit betrachten wir die Analysenresultate als durchaus vorläufig und möchten keine andern Schlüsse daraus ziehen, als dass der braune Stoff zwei Atome Sauerstoff auf einen Benzolkern enthält und also einer höhern Oxydationsstufe entspricht als die Dikresolderivate.

g) hochsiedende, bei der Destillation im Vakuum als schwarze spröde Masse zurückbleibende, offenbar teilweise zersetzte Stoffe, die sich immer noch, wenn auch schwer, in Alkali auflösen.

Bevor wir ein Schema über die Bildung der erwähnten Stoffe aufstellen, möchten wir noch über die Strukturformel der Dikresolderivate einige Bemerkungen vorausschicken.

Fr. Fichter und *F. Ackermann*[1]) erhielten aus p-Kresol durch elektrochemische Oxydation ein Dikresol vom Smp. 153°, das sie als p-Dikresol (Formel VI) ansahen, identisch mit dem von *A. Helle*[2]) beschriebenen Dikresol vom Smp. 143°. Dasselbe p-Dikresol neben andern Produkten gewannen *R. Pummerer, D. Melamed* und *H. Puttfarcken*[3]) durch Oxydation von p-Kresol mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung; sie geben den Smp. zu 154° an. Die vollständige Entmethylierung der oben beschriebenen Äther d) und e) ergab ebenfalls ein Dikresol vom Smp. 153° (weisse, würfelige Krystalle aus Toluol):

0,1327 gr Subst. gaben 0,3825 gr CO_2 und 0,0789 gr H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber. C 78,51	H 6,59%
	Gef. „ 78,63	„ 6,58%

Bei dem grossen Unterschied in der Schmelzpunktsangabe von *Helle* einerseits und den neueren Beobachtungen anderseits schien es aber geboten, die Identität nochmals durch genauen Vergleich zu prüfen.

Wir führten deshalb eine Synthese entsprechend den Angaben von *Helle* aus[4]), indem wir die aus o-Tolidin-disulfosäure durch Entamidieren gewonnene Ditolyl-disulfosäure (Formel VII) der Kalischmelze unterwarfen, wobei allerdings trotz verschiedener Vorsichtsmassregeln (Silbertiegel, Zinkstaubzusatz, Erhitzungsdauer 20 Min., höchste Temperatur 270°, Stickstoffatmosphäre) ein grosser Teil des Materials der Autoxydation anheim fiel. Das erhaltene p-Dikresol *Helle*'s entsprach bezüglich Löslichkeit und Krystallform völlig unsern elektrochemischen Produkten, schmolz bei 152° und gab mit einem elektrochemischen Präparat den Misch-Smp. 151°. Was den Schmelzpunkt betrifft, so muss betont werden, dass schon von etwa 145° an Erweichen eintritt; erst bei 153° sind aber alle Krystalle verschwunden. Diese Beobachtung erklärt die verschiedenen Schmelzpunktsangaben zur Genüge.

[1]) Helv. **2**, 597 (1919). [2]) A. **270**, 366 (1892). [3]) B. **55**, 3116 (1922).
[4]) Das dazu nötige o-Nitrotoluol verdankten wir der Liebenswürdigkeit der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel.

Der Nachweis der Übereinstimmung des *Helle*'schen p-Dikresols mit den elektrochemisch erhaltenen Präparaten wurde abgeschlossen durch Darstellung des Diacetats und des Dibenzoats.

p-Dikresol-diacetat aus dem nach *Helle* dargestellten p-Dikresol bildet feine, weisse Nadeln vom Smp. 88°, in voller Übereinstimmung mit den Angaben von *Fr. Fichter* und *F. Ackermann*; der Mischschmelzpunkt ist derselbe.

3,580 mgr Subst. gaben 10,185 mgr CO_2 und 2,130 mgr H_2O

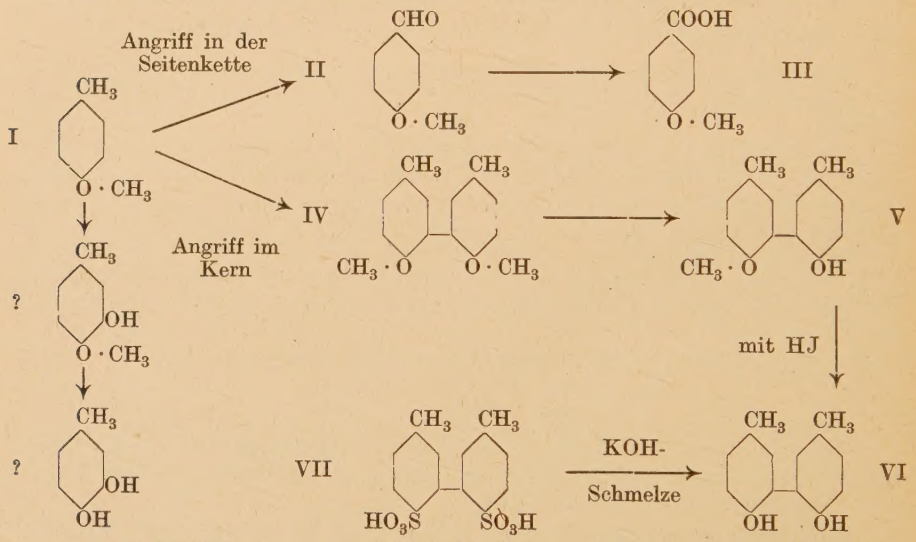
$C_{18}H_{18}O_4$	Ber. C 72,46	H 6,08%
	Gef. „ 72,16	„ 6,20%

p-Dikresol-dibenzoat, aus elektrochemisch gewonnenem p-Dikresol mit Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt, bildet lange, harte, weisse Nadeln aus Alkohol und schmilzt bei 136°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1570 gr Subst. gaben 0,4569 gr CO_2 und 0,0780 gr H_2O

$C_{28}H_{22}O_4$	Ber. C 79,60	H 5,25%
	Gef. „ 79,39	„ 5,55%

Auf Grund des eben geführten Strukturbeweises für die erhaltenen p-Dikresolderivate ergibt sich nunmehr folgendes Formelschema für die elektrochemische Oxydation des p-Kresol-methyläthers:



In dieses Schema sind weder die braune Substanz noch die hochsiedenden Rückstände eingereiht; wir werden aber kaum fehlgehen, wenn wir sie ebenfalls zu den Kernoxydationsprodukten rechnen.

2. Das Verhältnis von Kernoxydation und Seitenkettenoxydation.

Obige Zusammenstellung zeigt, dass die anodische Oxydation des p-Kresol-methyläthers auf zwei Hauptbahnen, Angriff der Seitenkette und Angriff im Kern, verläuft. Daraus ergeben sich verschiedene weitere Fragen.

Die anodische Oxydation des Toluols liefert bekanntlich Benzaldehyd, doch lässt sich Benzoesäure nicht auffinden, weil sie unter

den angewandten Bedingungen selbst weiter oxydiert wird. Im Gegensatz dazu beobachten wir hier nebeneinander Anisaldehyd und Anissäure. Das lässt vermuten, dass die elektrochemische Oxydation des Anisaldehyds glatt zu Anissäure führt, ohne dass infolge von Peroxydbildung der Kern hydroxyliert würde.

In der Tat erhielten wir an einer Platinanode[1]) mit 0,01 Amp./cm² in 0,5-n. Schwefelsäure aus suspendiertem Anisaldehyd recht gute Stoffausbeuten[2]) an Anissäure; beispielsweise wurden von 6,8 gr Aldehyd mit 5 Farad/Mol. 1,13 gr angegriffen und lieferten 1,2 gr Anissäure, was einer Stoffausbeute von 94,7% entspricht (somit einem Verlust von nur 5,3%, während er bei der anodischen Oxydation von Benzaldehyd[3]) zu Benzoesäure etwa 75% beträgt).

Der p-Kresol-methyläther unterscheidet sich bei der anodischen Seitenkettenoxydation aber auch von den drei Tolunitrilen, bei welchen[4]) nur die entsprechenden Carbonsäuren, nicht aber die Aldehyde beobachtet wurden.

Eine weitere Frage von allgemeiner Bedeutung knüpft sich an den gleichzeitigen Angriff von Kern und Seitenkette: kann man willkürlich, z. B. durch die Wahl des Anodenmaterials, die Oxydation in die eine oder die andere Bahn lenken? und welche Reaktion ist schwieriger zu vollziehen, verlangt also die höchste Oxydationskraft?

Zur Bearbeitung dieser Probleme haben wir grosse Serien von Ausbeuteversuchen angesetzt, unter Variation von Anodenmaterial, Strommenge, Stromdichte, Schwefelsäurekonzentration usw.[5]). Wir geben hier zwei Versuchsgruppen wieder.

Tabelle I.

Variation der Stromdichte an Bleidioxydanoden[6]). 24 gr p-Kresol-methyläther, 350 cm³ 0,5-n. H_2SO_4, Strommenge 4 Farad/Mol.

Stromdichte Amp./cm²	Ausgangsmaterial verbraucht	Seitenkette				Kern				
		Aldehyd		Säure		Dikresole		brauner Stoff		Destill.-Rückst.
	gr	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr
0,0003	9	2,5	34,9	0,9	8,0	1,8	21,4	0,5	5,2	2
0,01	12	2	14,9	0,5	3,4	3,5	31,2	1	7,9	4
0,033	15	0,9	5,4	wenig	—	4,8	34,2	0,8	5,0	6,5

Hohe Stromdichte begünstigt die Bildung von Kernoxydationsprodukten.

[1]) Bleidioxyd wirkt direkt oxydierend auf Anisaldehyd.

[2]) Die Stromausbeute ist schlecht, weil der Aldehyd wegen seiner Unlöslichkeit wenig angegriffen wird.

[3]) *Fr. Fichter* und *E. Uhl*, Helv. **3**, 24 (1920).

[4]) *Fr. Fichter* und *G. Grisard*, Helv. **4**, 928 (1921).

[5]) Wir arbeiteten durchweg ohne Diaphragma: mit einem solchen ist das qualitative Ergebnis genau dasselbe, aber die Gesamtausbeute infolge unvollkommener Emulsion niedriger.

[6]) Zur Erzielung gleichmässiger Ergebnisse ist es sehr wichtig, dass die Anoden vor jedem Versuch sorgfältig voroxydiert werden.

Tabelle II.

Variation des Elektrolyten an Platinanoden. 6 gr p-Kresol-methyläther, Stromdichte 0,003 Amp./cm², Strommenge 4 Farad/Mol.

Elektrolyt	Ausgangsmaterial verbraucht	Seitenkette				Kern		
		Aldehyd		Säure		Dikresole		Destill.-Rückstand
	gr	gr	%	gr	%	gr	%	gr
2-n. H_2SO_4	3,5	0,2	4,5	wenig	—	0,7	20	1,2
0,5-n. H_2SO_4	3,8	0,5	11,8	0,1	2,1	1,0	26,9	0,8
n. Na_2SO_4	3,4	0,4	10,5	0,1	2,4	1,2	35,3	1,2
n. Na_2CO_3	3,6	0,6	14,9	0,12	2,6	1,3	36,1	1,3

Die Ausbeuten der Seitenkettenoxydation sind an Platinanoden durchweg geringer zugunsten der Kernoxydation, die ihrerseits mit abnehmendem Säuregrad wächst. Der amorphe braune Stoff wird an Platinanoden fast nicht gebildet.

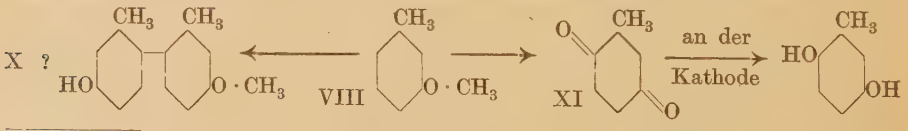
Beim Vergleich der Wirkung der intensiver oxydierenden Platinanoden und der Bleidioxydanoden sowie des Erfolgs gesteigerter Stromdichte kommt man zum Schluss, dass die Kernoxydation am schwierigsten zu vollziehen ist, und dass gerade sie als spezifischer Effekt der elektrochemischen Oxydation erscheint.

In der Tat lässt sich leicht zeigen, dass zwar pulvriges Bleidioxyd bei 30- bis 40-stündigem Kochen am Rückfluss p-Kresol-methyläther in verdünnter Schwefelsäure rein chemisch oxydiert, aber, soviel wir feststellen konnten, ausschliesslich an der Seitenkette. Vielleicht sind die guten Ausbeuten der Seitenkettenoxydation an Bleidioxydanode wenigstens teilweise einer rein chemischen Wirkung zu verdanken.

Es sei hier noch daran erinnert, dass bei der elektrochemischen Oxydation des p-Kresols keine Andeutung eines Angriffs der Seitenkette zu beobachten ist. Erst die Verstopfung des Phenolhydroxyls durch Methyl ermöglicht einen derartigen Oxydationsverlauf.

3. m-Kresol-methyläther[1]) *(VIII).*

Sowohl die Anordnung der Oxydationsversuche als die Aufarbeitung der Produkte war im wesentlichen völlig analog dem Verfahren beim p-Kresol-methyläther. Das Ergebnis ist aber ein durchaus verschiedenes, indem kein Angriff der Seitenkette eintritt. Das zur Methoxylgruppe p-ständige Wasserstoffatom ist so beweglich, dass der anodische Sauerstoff seine Wirkung vornehmlich auf diese Stelle richtet, und teilweise Toluchinon (IX), teilweise einen (allerdings nicht ganz rein isolierten) Monomethyläther des m-Dikresols (X) erzeugt.



[1]) Von Dr. *F. Raschig* bezogen, Sdp. 177°.

Der Elektrolyt wird durch Ausziehen mit Äther vom unveränderten Ausgangsmaterial und von einem Teil der Produkte befreit; das Ätherextrakt wird hierauf der Destillation unterworfen.

In der wässrigen Lösung, um diese gleich zu erledigen, findet man dann noch Methylalkohol, Toluhydrochinon (das in Wasser sehr leicht löslich ist und grossenteils erst nach starkem Einengen in Äther geht) und, nach Entfernung der Sulfationen, Bernsteinsäure.

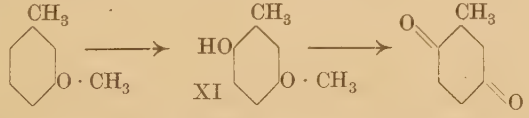
Das Ätherextrakt gibt an Bisulfit nichts ab; es besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Bei der Destillation im Vakuum erhält man, nach steigenden Siedepunkten geordnet, unverbrauchtes Ausgangsmaterial (55—60° unter 12 mm Druck); Toluchinon (65—70°, 12 mm), das nach der Reinigung durch Sublimation bei 68—69° schmolz und mit Schwefeldioxyd Toluhydrochinon vom Smp. 124° ergab; Toluchinhydron (gegen 150°), violette, messingglänzende Nadeln; Toluhydrochinon (von 155—180° übergehend), erstarrt sofort zu weissen Nadeln; ein zähflüssiges rotes Öl neben empyreumatischen Dämpfen (200—260°), das sich beim langen Stehen trübt; ein schwarzer, spröder Destillations- und Zersetzungsrückstand, der sich in Alkali löst und dadurch seinen Phenolcharakter verrät.

Das Toluhydrochinon siedete bei wiederholter Destillation bei 172—178° unter 12 mm Druck und krystallisierte aus Benzol oder Toluol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Smp. 124°, welche die charakteristischen Farbenreaktionen zeigten.

0,1008 gr Subst. gaben 0,2501 gr CO_2 und 0,0572 gr H_2O

$C_7H_8O_2$	Ber. C 67,74	H 6.45%
	Gef. „ 67,68	„ 6,35%

Aus den Mutterlaugen der Krystallisation aus Benzol wurde einmal ein weisser Körper vom Smp. 70,5—71° gefasst. Vielleicht handelt es sich um den Toluhydrochinon-monomethyläther (XI) vom Smp. 72° von *R. Nietzki*[1]), der ein wichtiges Bindeglied zwischen m-Kresol-methyläther und Toluchinon wäre.



Aus den zwischen 200—260° siedenden Anteilen liess sich nach wiederholtem Auskochen mit dest. Wasser durch erneute Destillation eine Fraktion vom Sdp. 230—235° (unter 12 mm Druck) ausscheiden, die nach Elementaranalyse und Methoxylbestimmung dem m-Dikresol-monomethyläther (X) nahekommt.

0,1948 gr Subst. gaben 0,5523 gr CO_2 und 0,1240 gr H_2O
0,3955 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,4158 gr AgJ

$C_{15}H_{16}O_2$	Ber. C 78,91	H 7,06	CH_3O 13,58%
	Gef. „ 77,35	„ 7,12	„ 13,85%

Der Körper war nicht zum Krystallisieren zu bringen, und trotz wiederholter Versuche mit grossen Substanzmengen gelang es auch nicht,

[1]) A. **215**, 165 (1882).

durch Destillation eine weitere Reinigung herbeizuführen, da sich dabei stets ein Teil zersetzt. Vermutlich stecken noch Ditolyl-dichinonderivate (Abschnitt 5) in dem Gemisch.

Was endlich die Ausbeuten an Bleidioxydanoden betrifft, so bewegt sich diejenige des Toluhydrochinons um 30% und erhebt sich bei der niedrigen Stromdichte von 0,0003 Amp./cm² bis auf 35%; die Ausbeute an Dikresolen erreicht, grade im Gegensatz dazu, ihr Maximum von 19,3% mit 0,033 Amp./cm², bei einer viel höheren Stromdichte, wobei auch die nicht destillierbaren Rückstände mit 54,9% im Höhepunkt angelangt sind; nur an Platinanoden lässt sich diese Ausbeute noch steigern.

Da m-Kresol-methyläther auch beim 40-stündigen Kochen mit Bleidioxyd und verdünnter Schwefelsäure zu Toluhydrochinon oxydiert wird, so ist die besondere Wirkung der elektrochemischen Oxydation die Bildung gerade jener höhersiedenden oder bei der Destillation sich zersetzenden Stoffe, deren Charakterisierung uns einstweilen nicht geglückt ist.

4. o-Kresol-methyläther[1]) *(XII).*

Die anodische Oxydation an Bleidioxydanoden in 0,5-n. Schwefelsäure mit 0,003 Amp./cm² ergab

a) Methylalkohol,
b) Toluhydrochinon,
c) zähflüssiges Öl vom Sdp. 190—280° unter 12 mm,
d) schwarzen, spröden Destillationsrückstand, in Alkali löslich.

Die Fraktion c) gibt bei der Methoxylbestimmung Werte, die wieder nahe an die für einen o-Dikresol-monomethyläther (XIII) berechneten reichen. Durch Entmethylieren einer grösseren Portion des zähflüssigen Destillats gelang schliesslich die Abscheidung flacher, glänzender Blättchen, die, aus heissem Wasser umkrystallisiert, den Smp. 156° aufweisen; sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe. Es liegt somit das o-Dikresol (XIV) von *Geuther*[2]) vor.

21,900 mgr Subst. gaben 62,885 mgr CO_2 und 12,640 mgr H_2O
25,630 mgr Subst. gaben 72,050 mgr CO_2 und 14,370 mgr H_2O
$C_{14}H_{14}O_2$ Ber. C 78,51 H 6,59%
Gef. „ 78,34; 78,20 „ 6,46; 6,40%

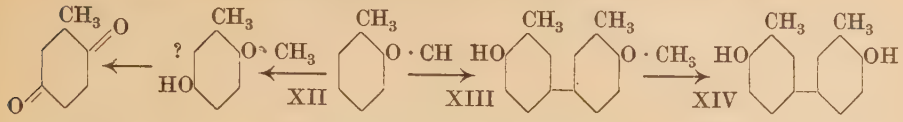
Gelegentlich krystallisiert etwas o-Dikresol (nicht ein Äther desselben!) aus der Fraktion von 185—200° der elektrochemischen Oxydationsprodukte aus, indem die Entmethylierung hier leichter zu verlaufen scheint.

---

[1]) Dargestellt aus o-Kresol mit Hilfe von Dimethylsulfat; Sdp. 170—172°.

[2]) B. **21**, 749 (1888); er gibt den Smp. 161° an; *Hobbs*, B. **21**, 1067 (1888), 157°; *J. H. C. Winston*, Am. **31**, 119 (1904), 155°; *Fichter* und *Ackermann*, Helv. **2**, 595 (1919), 161°. Bei nicht zu raschem Erhitzen beobachtet man das Schmelzen bei 156°.

Der Elektrolysenverlauf entspricht somit folgendem Schema:



Die Ausbeute an Toluhydrochinon bewegt sich bei der angegebenen Stromdichte um 20%, diejenige der Dikresolfraktion um 28%, und die der nicht destillierbaren Rückstände um 47%. Durch Steigerung der Stromdichte auf 0,033 Amp./cm² kommt man bis zu 55% Ausbeute an Rückstand mit Bleidioxydanoden, und über 60% mit Platinanoden.

5. Elektrochemische Oxydation des Toluhydrochinons und seiner Äther.

Sowohl beim m-Kresol-methyläther als beim o-Kresol-methyläther ist die Dikresolfraktion ein Gemisch verschiedener Körper, und bei beiden machen die nicht destillierbaren Rückstände einen verhältnismässig grossen Anteil aus. Gerade in diesen Portionen stecken aber offenbar die Stoffe, die als spezifisch elektrochemische Oxydationsprodukte unser Hauptinteresse beanspruchen. Vielleicht enthalten die höchsten Fraktionen als schwer destillierbare Bestandteile Oxydationsprodukte aus dem reichlich gebildeten Toluhydrochinon, indem dieses seinerseits eine Kernverknüpfung erleidet.

Kernverknüpfungen bei Toluhydrochinon und seinen Abkömmlingen sind von *R. Nietzki*[1]) und von *K. Brunner*[2]) durch chemische Oxydationsmittel erzielt worden; sie lassen sich elektrochemisch ebenfalls verwirklichen.

a) Anodische Oxydation von Toluhydrochinon.

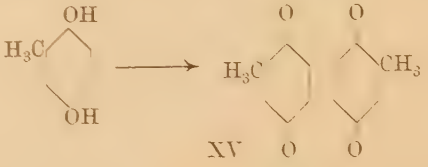
3 Teile Toluhydrochinon werden in 15 Teilen Eisessig unter Zusatz von 2 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst und mit etwa 10 Teilen Wasser verdünnt; die Lösung kommt in ein dünnwandiges Becherglas, und wird mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Die Platindrahtnetzanode schmiegt sich der Becherglaswand an; ein wirksamer Rührer sorgt für gute Zirkulation. Bei einer Anodenstromdichte von 0,02 Amp./cm² erhält man unter sorgfältiger Kühlung nach etwa einer Stunde schwarze Flocken eines Chinhydrons, die auf einem Filter gesammelt werden; die Elektrolyse wird darauf in halbstündigen Perioden unter jedesmaliger Filtration fortgesetzt. Das erhaltene Chinhydron wird durch Erwärmen mit alkoholischer Ferrichloridlösung zum Ditolyl-dichinon (XV) oxydiert, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln bildet, die (auf einer Quecksilberoberfläche) bei 173° schmolzen (*Brunner* fand im Röhrchen den Smp. 163°, aber die eintretende Dunkelfärbung macht die Beobachtung unsicher).

[1]) B. **21**, 1278 (1878); A. **215**, 160 (1882).
[2]) M. **10**, 174 (1889).

18,850 mgr Subst. gaben 48,120 mgr CO_2 und 7,075 mgr H_2O
21,700 mgr Subst. gaben 55,510 mgr CO_2 und 8,415 mgr H_2O

$C_{14}H_{10}O_4$	Ber. C 69,42	H 4,13%	
	Gef. „ 69,65; 69,78	„ 4,20; 4,26%	

Die Ausbeute an Ditolyl-dichinon ist bescheiden; der Körper kann überhaupt nur gefasst werden infolge der Schwerlöslichkeit des betreffenden Chinhydrons.



XV

b) Oxydation von Toluhydrochinon-dimethyläther.

2 Teile Toluhydrochinon-dimethyläther werden in 24 Teilen Eisessig gelöst, mit 20 Teilen Wasser verdünnt, und zur Erhöhung des Leitvermögens mit etwas konz. Schwefelsäure versetzt. Hierauf wird an einer Platindrahtnetzanode mit 0,01—0,02 Amp. cm^2 elektrolysiert, während ein rotierender Zinnkolben die Kathode bildet. Der Elektrolyt färbt sich dunkel-rotbraun und scheidet bald schwarz-violette Schüppchen auf der Anode aus; nach je 30 Minuten wurde die Elektrolyse unterbrochen und das Produkt gesammelt. Dasselbe erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als ein Gemisch von haarfeinen, violetten Nadeln eines Chinons und weissen, derberen Krystallen eines Äthers. Durch Reduktion mit wässrigem Ammoniumsulfid wurde alles entfärbt, und dann aus Alkohol krystallisiert; hiebei erschienen zuerst die farblosen Nädelchen des Äthers vom Smp. 135° und nach starkem Einengen ein etwas rötliches Krystallpulver eines Hydrochinons vom Smp. 170°.

Die farblosen Nädelchen wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, schmolzen dann bei 135—136°, und erwiesen sich als Tetramethoxy-ditolyl (XVI). Der Körper ist von *K. Brunner* durch Methylierung von Tetraoxy-ditolyl dargestellt worden (Smp. 129°).

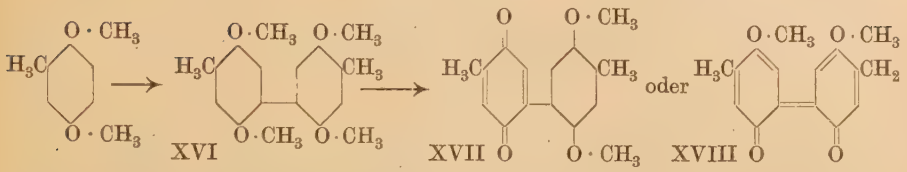
19,970 mgr Subst. gaben 52,150 mgr CO_2 und 12,720 mgr H_2O
20,530 mgr Subst. gaben 53,865 mgr CO_2 und 13,040 mgr H_2O
0,0838 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,2561 gr AgJ

$C_{18}H_{22}O_4$	Ber. C 71,49	H 7,34	CH_3. O 40,96%	
	Gef. „ 71,24; 71,50	„ 7,24; 7,11	„ 40,36%	

Der Schmelzpunkt des leichter löslichen Hydrochinons stieg nach dem Umkrystallisieren aus Toluol auf 173°; es handelt sich um das Dimethoxy-ditolyl-hydrochinon, das durch Oxydation leicht in das entsprechende Dimethoxy-ditolyl-chinon übergeht, lange, feine verfilzte, violett-graue Nadeln vom Smp. 153°, leicht löslich mit dunkelgelbroter Farbe in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

0,1386 gr Subst. gaben 0,3591 gr CO_2 und 0,0756 gr H_2O
0,0801 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,1361 gr AgJ

$C_{16}H_{16}O_4$ Ber. C 70,56 H 6,06 $CH_3 . O$ 22,78%
Gef. „ 70,69 „ 6,10 „ 22,43%



Von den in Betracht kommenden Formeln XVII und XVIII des Dimethoxy-ditolyl-chinons bevorzugen *R. Nietzki* und *R. Bernard*[1]) die unsymmetrische XVII; sie scheint uns freilich im Widerspruch zu stehen zu der von *Nietzki*[2]) selbst gefundenen Darstellung des Dimethoxy-ditolyl-chinons durch Oxydation des flüssigen Monomethyläthers des Toluhydrochinons. Unsere Formeln XVII und XVIII unterscheiden sich noch in einem weiteren Punkt von den von *Nietzki* aufgestellten, indem er die Kernverknüpfung in m-Stellung zur Methylgruppe annimmt, während uns die p-Stellung wahrscheinlicher dünkt.

Das wesentliche Ergebnis unserer elektrochemischen Oxydationsversuche an Toluhydrochinon und an Toluhydrochinon-dimethyläther ist die Erkenntnis, dass Toluhydrochinon an der Anode zu Derivaten des Ditolyl-dichinons oxydiert werden kann, durch deren Vorhandensein die Schwierigkeit der Isolierung reiner Dikresolderivate und die Schwerflüchtigkeit der höhersiedenden Fraktionen aus oxydiertem m- und o-Kresol-methyläther vermutlich zu erklären sind. Es ist natürlich schwer zu übersehen, ob Biderivate aus intermediär auftretenden Toluhydrochinon-monomethyläthern oder solche aus Toluhydrochinon entstehen, und wie die Gegenwart von unangegriffenem Kresol-monomethyläther oder von Dikresolderivaten die Löslichkeit und Beständigkeit der vierfach hydroxylierten Ditolylabkömmlinge beeinflusst.

---

[1]) B. **31**, 1334 (1898). [2]) A. **215**, 166 (1882).

Zusammenfassung der Resultate.

A) 1. p-Kresol-methyläther wurde mit und ohne Diaphragma an Bleidioxyd- und Platinanode oxydiert. An Produkten wurden erhalten:

Oxydation der Seitenkette:

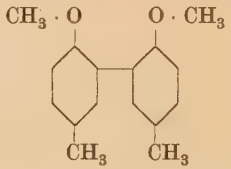
a) Anisaldehyd;

b) Anissäure;

Methoxyl in p-Stellung begünstigt Oxydation von Methyl zu Carboxyl.

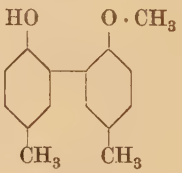
Oxydation im Kern:

c) p-Dikresol-methyläther, bis jetzt noch unbekannt



Er wurde auch synthetisch aus p-Dikresol erhalten.

d) p-Dikresolmonomethyläther, bis jetzt noch unbekannt.



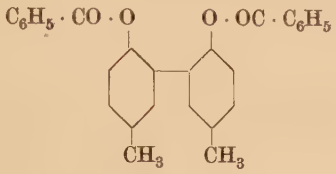
e) Brenzkatechinderivate, noch nicht genauer charakterisiert.

f) Brauner amorpher Stoff $C_{15}H_{14}O_4$, vielleicht ein Anhydroderivat.

Die Verschiedenheit des Elektrodenmaterials übt auf den qualitativen Reaktionsverlauf keinen Einfluss aus, macht sich aber in quantitativer Hinsicht bemerkbar.

2. Die Identität des synthetischen p-Dikresols *(Helle)* und des elektrolytisch gewonnenen p-Dikresols wurde durch Nacharbeit der Synthese und genaue kritische Untersuchung der Schmelzpunktsverhältnisse bewiesen.

Neu dargestellt wurde p-Dikresoldibenzoat.



3. Anisaldehyd geht bei der elektrochemischen Oxydation ohne Peroxydbildung glatt in Anissäure über.

4. Bei rein chemischer Oxydation mit Bleidioxyd gibt p-Kresolmethyläther nur Seitenkettenoxydation.

B) 5. m-Kresol-methyläther wurde an Bleidioxyd- und Platinanode oxydiert. Es wurden nur Kernoxydationsprodukte erhalten:
   a) Toluchinon resp. hydrochinon;
   b) Toluhydrochinonmonomethyläther; nur durch Schmelzpunkt nachgewiesen;
   c) Zähflüssige, hochsiedende Fraktionen, aus denen kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte.

6. Rein chemische Oxydation von m-Kresol-methyläther mit Bleidioxyd gibt zur Hauptsache Toluchinon.

C) 7. o-Kresol-methyläther wurde an Bleidioxyd- und Platinanode oxydiert. Es konnten nur Kernoxydationsprodukte erhalten werden.
   a) Toluchinon;
   b) Durch Entmethylieren der hochsiedenden Fraktionen o-Dikresol.

D) 8. Toluhydrochinon liefert an Bleidioxydanode wenig Benzohydrochinon und hochmolekulare Diphenylabkömmlinge.

9. Toluhydrochinon gibt unter gewissen Bedingungen in Eisessiglösung an Platinanode: Ditolyldichinon.

10. Toluhydrochinondimethyläther gibt in Eisessig an Platinanode
   a) Tetramethoxyditolyl, das rein chemisch noch nicht so dargestellt worden ist;
   b) Dimethoxyditolylhydrochinon resp. -chinon.

11. Tetramethoxyditolyl wurde durch Methylieren von Dimethoxyditolylhydrochinon dargestellt.

12. Der feste Toluhydrochinonmonomethyläther wird an Bleidioxyd- und Platinanode fast quantitativ zu Toluchinon oxydiert.

13. Der flüssige Toluhydrochinonmonomethyläther, in Eisessig an Platinanode oxydiert, gibt nicht das erwartete Dimethoxyditolylchinon, sondern zur Hauptsache auch Toluchinon.
14. Die Kernverknüpfung durch Oxydation der Toluhydrochinonderivate erklärt, warum speziell beim m-Kresolmethyläther aus den hochsiedenden Fraktionen kein reines m-Dikresolderivat gewonnen wurde, weil ihnen dort Tetraoxyditolyl-abkömmlinge beigemengt sind.

VITA.

Ich, *Christoph Heinrich Ris*, von Glarus, wurde am 20. Nov. 1897 als Sohn des Christoph Ris, Dr. phil., Chemiker, und seiner Gattin Ida geb. Kummer in Basel geboren. Ich besuchte die Primarklassen der Freien Evangelischen Volksschule, das untere Gymnasium und die obere Realschule und bestand an dieser Anstalt im Herbst 1917 das Maturitätsexamen.

Bis auf das erste Semester, das ich in Neuenburg verbrachte, erfolgte das ganze Studium an der Universität Basel. Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für anorg. Chemie bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter und ab Sommer 1920 in der Anstalt für org. Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommer 1920 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische und im Jahre 1921 das org. Vorexamen.

Während des Wintersemesters 1919/20 war ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. F. Fichter in der Vorlesung für analytische Chemie.

Mit der Ausführung dieser Arbeit, die auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter entstand, war ich vom Wintersemester 1921/22 bis Wintersemester 1923/24 beschäftigt.

Meine Studien wurden oft durch Militärdienst unterbrochen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Prof. und Dozenten:

In Neuenburg: O. Billeter, E. Argand, M. de Tribolet.

In Basel: A. L. Bernoulli, F. Faust, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmid, G. Senn, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Insbesondere gebührt mein wärmster Dank meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. F. Fichter für seine mannigfachen Anregungen und sein mir erwiesenes Wohlwollen.